

SINTESIS SENYAWA TURUNAN ANTRAKUINON DARI VANILIN DAN FTALAT ANHIDRIDA MENGGUNAKAN KATALIS $AlCl_3$

Widya Hartati^{1*}, Andi Hairil Alimuddin¹, RudiYansyah¹

¹Program Studi Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Tanjungpura,

Jl. Prof. Dr. H. Hadari Nawawi,

*email:widyahartati33@gmail.com

ABSTRAK

Penelitian tentang sintesis senyawa turunan antrakuinon telah dilakukan menggunakan vanilin dan ftalat anhidrida dengan katalis $AlCl_3$ pada temperatur $110^\circ C$ selama 4 jam. Proses sintesis dimulai dengan cara refluks dan dilanjutkan dengan ekstraksi menggunakan etil asetat. Pemurnian dilakukan dengan teknik kromatografi lapis tipis preparatif (KLTP) dan dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer infrared (IR). Hasil penelitian menunjukkan isolat berupa padatan berwarna coklat dengan massa sebesar 0,0032 g dan rendemen yang diperoleh sebesar 1,13%. Hasil uji fitokimia dilakukan dengan menyempotkan KOH 10% yang menghasilkan noda berwarna kuning pada plat KLT yang menunjukkan positif senyawa turunan antrakuinon. Spektrum IR menunjukkan pita serapan pada ν_{maks} (cm^{-1}): 3448,7 (OH), 2854,6 (C-H aldehida), 1666,5 (C=O), 1589,3 (C=C aromatik), 1496,7 (C-H), 1273,0 (C-O-CH₃) dan 817,8 (C-H aromatik luar bidang). Berdasarkan data spektrum IR dan hasil uji fitokimia, diprediksi bahwa senyawa tersebut adalah senyawa 1-hidroksi-2-metoksi-4-formilantrakuinon.

Kata Kunci: antrakuinon, ftalat anhidrida, vanilin, $AlCl_3$

PENDAHULUAN

Senyawa antrakuinon merupakan golongan senyawa turunan kuinon yang dalam biosintesisnya berasal dari turunan fenol (Sirait, 2007; Ariningsih, dkk., 2003). Senyawa antrakuinon berbentuk kristal dengan titik leleh tinggi dan larut dalam pelarut organik dan basa. Senyawa antrakuinon merupakan senyawa berwarna kuning sampai jingga (Setyawaty, dkk., 2014).

Senyawa antrakuinon dapat diperoleh secara alami dan sintesis. Secara alami, senyawa antrakuinon dapat diperoleh dari hasil isolasi kayu akar tumbuhan mengkudu (*Morinda citrifolia*). Hasil penelitian RudiYansyah *et al.* (2012) menyebutkan bahwa ditemukan jenis senyawa antrakuinon yaitu 2,4-dihidroksi-3-metilenmetoksiantrakuinon atau lusidin- ω -metil eter. Sintesis senyawa antrakuinon dapat diperoleh dari ftalat anhidrida dan benzena tersubstitusi menggunakan katalis. Wang *et al.* (2002), menyatakan bahwa senyawa antrakuinon juga dapat disintesis dari ftalat anhidrida dan benzena dengan katalis zeolit.

Sintesis senyawa antrakuinon dari ftalat anhidrida dengan toluena sebagai benzena tersubstitusi menghasilkan 2-metilantrakuinon (Madje *et al.*, 2010). Lantriyadi dkk. (2017) menggunakan eugenol sebagai benzena tersubstitusi yang direaksikan dengan ftalat anhidrida. Selain benzena tersubstitusi, variasi senyawa antrakuinon dapat pula dihasilkan dari ftalat anhidrida tersubstitusi. Dhananjayan *et al.* (2005), menggunakan 3-hidroksi ftalat anhidrida sebagai ftalat anhidrida tersubstitusi yang direaksikan masing-masing dengan katekol, 3-metilkatekol, dan resorsinol untuk menghasilkan secara berurutan 1,2,8-trihidroksiantrakuinon, 1,2,8-trihidroksi-3-metilantrakuinon, dan 1,3,5-trihidroksiantrakuinon.

Pada penelitian ini, dilakukan sintesis senyawa antrakuinon dari vanilin dengan ftalat anhidrida menggunakan katalis $AlCl_3$. Senyawa target yang diharapkan dari penelitian ini adalah 1-hidroksi-2-metoksi-4-formilantrakuinon. Senyawa antrakuinon diperoleh melalui tahapan refluks, ekstraksi, dan pemurnian menggunakan kromatografi lapis tipis preparatif (KLTP). Struktur produk

sintesis dianalisis menggunakan spektrofotometri *infrared* (IR).

METODOLOGI PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam melakukan penelitian ini adalah alat pemanas, bulb, botol vial, corong pisah, evaporator (Heidolph WB 2000), labu leher tiga, neraca analitik, pengaduk magnet, peralatan KLT, dan KLTP, pipa kapiler, pipet volume, silika gel 60 F₂₅₄ (E-Merck), plat kaca 20 x 20 cm; silika gel 60 F₂₅₄ (Merck 1.05715.0001) untuk KLTP, seperangkat alat refluks, spektrofotometer *infrared* (IR) (Shimadzu), dan termometer 200°C.

Bahan-bahan yang digunakan dalam melakukan penelitian ini adalah aluminium klorida (AlCl₃), etil asetat (CH₃COOC₂H₅), ftalat anhidrida (C₈H₄O₃), kalium hidroksida (KOH), metanol (CH₃OH), *n*-heksana (C₆H₁₄), *tween* 80 (C₆₄H₁₂₄O₂₆), dan vanilin (C₈H₈O₃).

Prosedur Kerja

Sintesis Senyawa Turunan Antrakuinon

Ftalat anhidrida (1 mmol, 0,14 g), AlCl₃ (2,6 mmol, 0,35 g), vanilin (1 mmol, 0,15 g), air (5 mL), dan *tween* 80 (2 tetes) dimasukkan dalam labu leher 3. Campuran direfluks dan diaduk menggunakan pengaduk magnet dengan temperatur 110°C selama 4 jam dan dimonitoring menggunakan kromatografi lapis tipis (KLT). Campuran tersebut didiamkan dan didinginkan. Setelah reaksi sempurna yang ditandai dengan perubahan warna dari kuning menjadi jingga, Campuran reaksi dituangkan ke dalam corong pisah dan diekstraksi dengan pelarut etil asetat (2 x 10 mL) lalu dikocok sampai terbentuk dua lapisan. Ekstrak etil asetat (lapisan atas) digabungkan dan diekstraksi lagi dengan air (2 x 10 mL) sampai terbentuk dua fasa, lalu dipisahkan dan diambil ekstrak etil asetat (lapisan atas) untuk ditampung dalam botol vial. Ekstrak etil asetat diuapkan dengan evaporator. Analisis KLT dilakukan pada produk tersebut menggunakan eluen etil asetat dan *n*-heksana (1:1) dan diamati noda yang terbentuk dengan sinar UV pada $\lambda = 254$ nm dan disemprot menggunakan reagen KOH 10% (Chudasama *et al.*, 2015 dengan modifikasi).

Kromatografi Lapis Tipis Preparatif (KLTP)

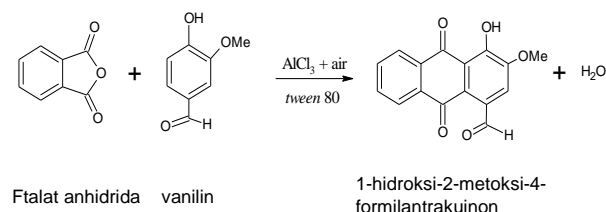
Produk hasil sintesis yang diperoleh, dimurnikan dengan metode kromatografi lapis tipis preparatif (KLTP). Sampel yang akan dipisahkan, ditotolkan pada plat kaca yang telah digaris pada salah satu sisi plat dan di ujung sisi plat ditotolkan vanilin sebagai perbandingan. Plat dielusi dengan eluen etil asetat dan *n*-heksana (1:1). Noda yang terbentuk diamati dengan sinar UV pada $\lambda = 254$ nm dan plat kaca diberi tanda. Noda-noda tersebut dikeruk dari plat kaca dan dilarutkan dengan metanol. Filtrat didiamkan dan dipisahkan dari silika KLTP. Kemurnian hasil dianalisis menggunakan kromatografi lapis tipis (KLT) dengan eluen etil asetat dan *n*-heksana (1:1) dan disemprot menggunakan reagen KOH 10%. Karakterisasi untuk produk yang telah murni, dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer *infrared* (IR).

HASIL DAN PEMBAHASAN

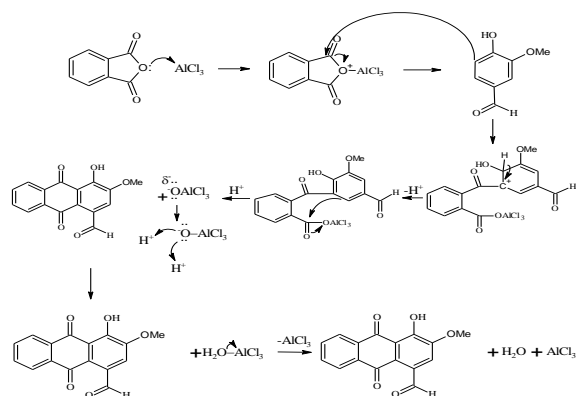
Hasil Sintesis Senyawa Turunan Antrakuinon

Sintesis senyawa turunan antrakuinon diawali dengan mereaksikan terlebih dahulu ftalat anhidrida dengan katalis AlCl₃, dan ditambahkan vanilin, air serta *tween* 80 sebagai pelarut. Produk yang dihasilkan dari sintesis diperoleh massa sebesar 0,2664 g berupa cairan kental berwarna coklat tua. Adapun reaksi pembentukan dan usulan mekanisme senyawa turunan antrakuinon dapat dilihat pada Gambar 1 dan 2.

Berdasarkan hasil KLT menunjukkan bahwa senyawa produk hasil sintesis yang diperoleh belum murni. Oleh karena itu, dilakukan pemurnian produk hasil sintesis dengan mengisolasi senyawa turunan antrakuinon menggunakan metode kromatografi lapis tipis preparatif (KLTP).



Gambar 1. Reaksi Pembentukan Senyawa Turunan Antrakuinon

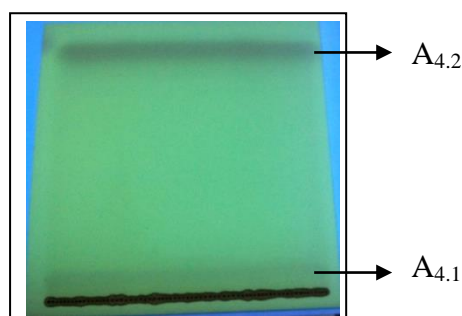


Gambar 2. Usulan Mekanisme Reaksi Pembentukan Senyawa Turunan Antrakuinon

Pemurnian Produk Sintesis Menggunakan Metode Kromatografi Lapis Tipis Preparatif (KLTP)

Pemurnian senyawa turunan antrakuinon dilakukan dengan teknik kromatografi lapis tipis preparatif (KLTP). Pada KLTP ini, fraksi A₄ ditotolkan pada plat kaca yang telah digaris pada salah satu sisi plat dan di ujung sisi plat ditotolkan vanilin sebagai perbandingan. Setelah penotolan selesai, dilanjutkan dengan proses pengelusan dengan eluen yang digunakan berupa campuran etil asetat:*n*-heksana (1:1). Setelah proses elusi selesai, plat tersebut diamati di bawah sinar UV pada $\lambda = 254$ nm. Adapun profil kromatogram hasil elusi KLTP dapat dilihat pada Gambar 3.

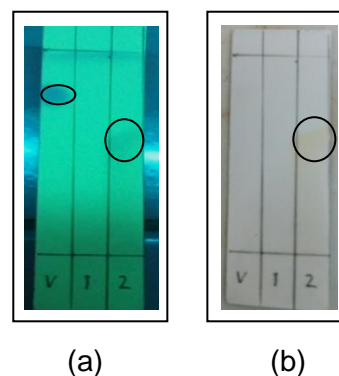
Gambar 3 menunjukkan bahwa terdapat dua pita dan diberi penandaan sebagai fraksi A_{4.1} dan A_{4.2}. Pita A_{4.1} dan A_{4.2} yang diperoleh dikeruk, dan dilarutkan dengan pelarut metanol. Kedua larutan dari fraksi tersebut didiamkan dan dipisahkan filtrat dari silika KLTP.



Gambar 3. Profil Kromatogram Fraksi 4 Hasil Elusi KLTP dengan Menggunakan Eluen Etil Asetat:*n*-Heksana (1:1)

Analisis KLT dilakukan untuk mengetahui tingkat kemurnian fraksi. Pada analisis KLT ini, digunakan eluen campuran etil asetat:*n*-heksana (1:1) dan uji fitokimia dilakukan dengan menyemprotkan KOH 10%, untuk mengetahui kandungan senyawa antrakuinon yang terkandung pada fraksi. Profil kromatogram yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 4.

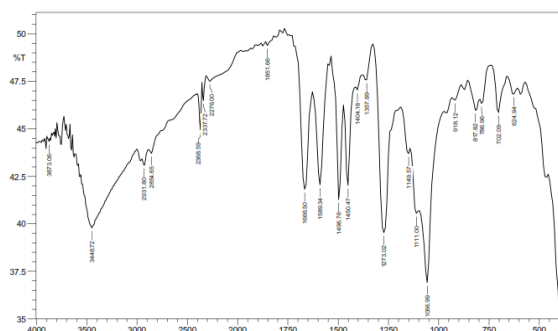
Gambar 4 menunjukkan bahwa fraksi A_{4.1} tidak terdapat noda berwarna kuning sehingga dapat dikatakan bahwa pada fraksi A_{4.1} negatif senyawa antrakuinon, sedangkan pada fraksi A_{4.2} menunjukkan noda tunggal dengan nilai R_f = 0,6 dan bukan merupakan noda vanilin, karena vanilin memiliki nilai R_f = 0,8. Gambar 4 (b) noda tunggal pada fraksi A_{4.2} menunjukkan hasil positif mengandung senyawa turunan antrakuinon. Noda tunggal tersebut menghasilkan warna kuning saat disemprot dengan penampak noda KOH 10%, sehingga dapat diperkirakan isolat A_{4.2} adalah senyawa turunan antrakuinon. Isolat A_{4.2} yang diperoleh berupa padatan berwarna coklat yang memiliki massa 0,0032 g (rendemen 1,13%). Isolat A_{4.2} inilah yang dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer *infrared* (IR).



Gambar 4. Profil kromatogram hasil elusi (a) di bawah lampu UV $\lambda = 254$ nm dan (b) disemprot dengan penampak noda KOH 10% (V) vanilin, (1) A_{4.1}, dan (2) A_{4.2}

Karakterisasi Isolat A_{4.2} Menggunakan Spektrofotometer *Infrared* (IR)

Karakterisasi isolat A_{4.2} menggunakan spektrofotometer *infrared* (IR). Spektrum yang dihasilkan dari karakterisasi isolat A_{4.2} dapat dilihat pada Gambar 5.

Gambar 6. Spektrum IR Isolat A_{4.2}Tabel 1. Data Spektrum IR Isolat A_{4.2}

Isolat A _{4.2} (cm ⁻¹)	Interpretasi gugus fungsi
3448,7	Ulur -OH
2854,6	Ulur C-H aldehida
1666,5	Ulur C=O karbonil
1589,3	Ulur C=C aromatik
1496,7	Tekuk C-H
1273,0	Ulur C-O-C eter
702,0	Tekuk C-H aromatik luar bidang

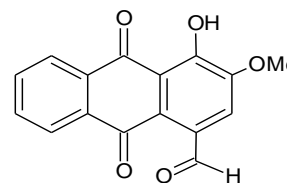
Spektrum IR isolat A_{4.2} pada Gambar 5 menunjukkan adanya serapan lebar pada daerah bilangan gelombang 3448,7 cm⁻¹ yang diduga sebagai serapan dari ulur gugus -OH. Pita serapan yang muncul pada bilangan gelombang 2854,6 cm⁻¹ yang mengindikasikan adanya ulur gugus C-H aldehida. Pada bilangan gelombang 1666,5 cm⁻¹ terdapat serapan yang tajam dan sedang yang menunjukkan adanya ulur C=O karbonil. Pada dasarnya, gugus C=O karbonil memiliki puncak serapan pada daerah bilangan gelombang 1715 cm⁻¹ dengan pita serapan yang tajam dan kuat. Apabila gugus C=O berkonjugasi dengan suatu ikatan rangkap atau cincin aromatik, letak serapan akan bergeser ke frekuensi yang lebih rendah (serapan ke arah kanan) (Sastrohamidjojo, 1992). Hal ini menunjukkan bahwa penurunan bilangan gelombang 1666,5 cm⁻¹ merupakan gugus C=O karbonil yang terkonjugasi dengan C=C aromatik sehingga memberikan serapan yang lebih rendah. Selain itu juga, gugus C=O karbonil yang terkonjugasi dengan C=C aromatik memiliki pita serapan yang sedang dan tajam.

Pita serapan pada bilangan gelombang 1589,3 cm⁻¹ menunjukkan adanya serapan ulur C=C aromatik. Pada bilangan gelombang 1496,7 cm⁻¹ juga terdapat

serapan yang mengindikasikan adanya tekuk C-H. Adanya serapan juga ditemukan pada bilangan gelombang 1273,0 cm⁻¹ yang merupakan serapan dari gugus C-O-C eter yang diduga adalah gugus metoksi. Selain itu, adanya serapan pada bilangan gelombang 702,0 cm⁻¹ sebagai serapan pendukung yang merupakan karakteristik dari tekuk C-H aromatik luar bidang.

Berdasarkan data spektrum IR isolat A_{4.2} pada Tabel 1 diprediksikan menghasilkan senyawa 1-hidroksi-2-metoksi-4-formilantrakuinon yang ditunjukkan pada Gambar 6.

Dugaan bahwa isolat A_{4.2} merupakan senyawa turunan antrakuinon juga diperkuat dengan hasil uji fitokimia. Isolat A_{4.2} dilakukan uji fitokimia dengan menyempatkan KOH 10% menghasilkan noda tunggal berwarna kuning. Oleh karena itu, dapat dikatakan bahwa senyawa yang terkandung pada isolat A_{4.2} diprediksikan sebagai senyawa turunan antrakuinon yang terbentuk dari reaksi antara vanilin dan ftalat anhidrida.



Gambar 6. Struktur Kimia 1-Hidroksi-2-Metoksi-4-Formilantrakuinon

SIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan bahwa senyawa turunan antrakuinon dapat disintesis menggunakan vanilin dan ftalat anhidrida melalui reaksi asilasi *Friedel-Craft* dengan katalis yaitu AlCl₃ pada temperatur 110°C selama 4 jam. Hasil karakterisasi spektrofotometer *infrared* (IR) yang diperoleh menunjukkan adanya serapan pada bilangan gelombang 3448,7 cm⁻¹ (OH), 2854,6 cm⁻¹ (C-H aldehida), 1666,5 cm⁻¹ (C=O), 1589,3 cm⁻¹ (C=C aromatik), 1496,7 cm⁻¹ (C-H), 1273,0 cm⁻¹ (C-O-CH₃) dan 702,0 cm⁻¹ (C-H aromatik luar bidang). Berdasarkan data spektrum IR, maka isolat A_{4.2} diprediksikan sebagai senyawa 1-hidroksi-2-metoksi-4-formilantrakuinon.

DAFTAR PUSTAKA

- Ariningsih, I.; Solichatun, dan Anggarwulan, E., 2003, Pertumbuhan Kalus dan Produksi Antrakuinon Mengkudu (*Morinda citrifolia* L.) pada Media Murashige-Skoog (MS) dengan Penambahan Ion Ca^{2+} dan Cu^{2+} , *J. Biof*, 1:39-43.
- Chudasama, U.V.; Shrinivas V.G. and Tarun, F.P., 2015, Green Routes To Synthesis Of Anthraquinone Derivatives Via Friedel-Crafts Reaction Under Solvent Free Conditions Using Solid Acid Catalyst, *Int. J. Engg. Res. & Sci. & Tech.* 4(1): 97-115.
- Dhananjeyan, M.R.; Milev, Y.P.; Kron, M.A. and Nair, M.G., 2005, Synthesis and Activity of Substituted Anthraquinones Against A Human Filarial Parasite, *Brugia malayi*, *J. Med. Chem.*, 48:2822-2830.
- Lantriyadi; Alimuddin, A.H., dan Rudiyanasyah, 2017, Sintesis Senyawa Antrakuinon dari Eugenol dan Ftalat Anhidrida, *J. Kim. Khatulistiwa*, 6(2).
- Madje, B.R.; Shelke, K.F.; Sapkal, S.B.; Kakade, G.K. and Shingare, M.S., 2010, An Efficient One-Pot Synthesis of Anthraquinone Derivates Catalyzed by Alum in Aqueous Media, *Green Chem. Let. and Rev.*, 3:269-273.
- Rudiyanasyah,; Lang, C.L.; Gusrizal, and Alimuddin, A.H., 2012, Senyawa Antrakuinon yang Bersifat Antioksidan dari Kayu Akar Tumbuhan Mengkudu (*Morinda citrifolia*), *Bull. Soc. Nat. Prod. Chem*, 12:9-13.
- Sastrohamidjojo, H., 1992, Spektroskopi Inframerah, Liberty, Yogyakarta.
- Setyawaty, R.; Ismunandar, A. dan Ngaeni, N.Q., 2014, Identifikasi Senyawa Antrakuinon Pada Daun Mengkudu (*Morinda citrifolia* L) Menggunakan Kromatografi Lapis Tipis, *Prosiding Seminar Nasional Hasil - Hasil Penelitian dan Pengabdian LPPM UMP*, 20 Des 2014, Purwokerto.
- Sirait, M., 2007, Penuntun fitokimia dalam farmasi, Penerbit ITB, Bandung.
- Wang, Y.; Miao, W.R.; Liu, Q.; Cheng, L.B. and Wang, G.R., 2002, Synthesis of anthraquinone from phthalic anhydride with benzene over zeolite catalyst, Dalian, China.